

15 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 37 03 585 A 1

21 Aktenzeichen: P 37 03 585.1
22 Anmeldetag: 6. 2. 87
43 Offenlegungstag: 18. 8. 88

51 Int. Cl. 4:

C 07 C 35/205

C 07 C 43/162

C 07 C 43/115

A 61 K 7/46

DE 37 03 585 A 1

71 Anmelder:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
8000 München, DE

72 Erfinder:

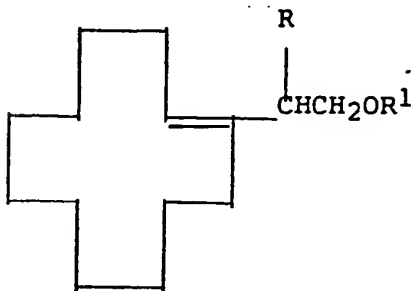
Hefner, Welter, Dr., 8196 Eurasburg, DE; Gebauer,
Helmut, Dr.; Markl, Erich; Regiert, Marlies, 8000
München, DE

54 Alkohole und Ether mit Cyclododecyl- und Cyclododecenylgruppen, deren Herstellung und Verwendung als Duftstoffe

Es sind zahlreiche Duftstoffe mit Cyclododecyl- und Cyclododecenylgruppen bekannt. Es handelt sich dabei vorwiegend um Ether und Ketone, aber auch Alkohol-, Ester- oder Nitrilderivate sind darunter zu finden. Diese Verbindungen gehören allgemein zur Gruppe der Holzriechstoffe, wobei jedoch jede Verbindung ihre eigene Note besitzt.

Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden neuer Holzriechstoffe mit eigenem Charakter, die gute Haftfähigkeit, einen geringen Schwellenwert und eine niedrige Verdünnungsgrenze zeigen.

Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formeln

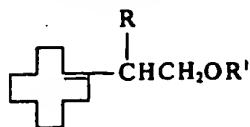


(I)

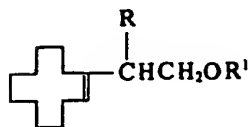
BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

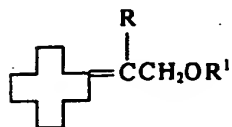
1. Verbindungen der allgemeinen Formeln



(I)

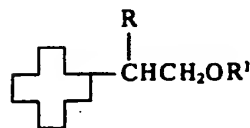


(II)



(III)

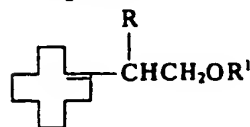
und



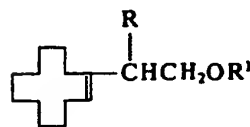
(IV)

wobei R ein Methyl- oder Ethylrest und R¹ ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest sein kann.

2. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln

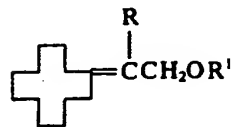


(I)



(II)

und



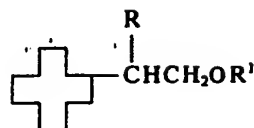
(III)

wobei R ein Methyl- oder Ethylrest und R¹ ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß

a) Cyclododecanon mit Br—CHR—COOEt (R hat die oben dafür angegebene Bedeutung) in Gegenwart von Zink umgesetzt wird und nach erfolgter Wasserabspaltung

b) das Reaktionsprodukt gemäß a) mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wird und gegebenenfalls in an sich bekannter Weise verethert wird.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



(IV)

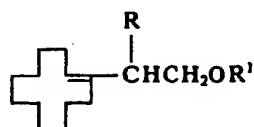
wobei R ein Methyl- oder Ethylrest und R¹ ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt gemäß a) oder b) mit Reduktionskatalysator und Wasserstoff umgesetzt wird und dieses Reaktionsprodukt gegebenenfalls in an sich bekannter Weise verethert wird.

4. Verwendung der Verbindung nach Anspruch 1 oder von Gemischen von Verbindungen nach Anspruch 1 als Duftstoffe.

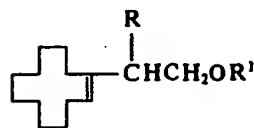
Alkohole und Ether mit Cyclododecyl- und Cyclododecenylgruppen, deren Herstellung und Verwendung als Duftstoffe.

Zusammenfassung:

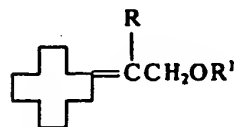
Verbindungen der allgemeinen Formeln



(I)

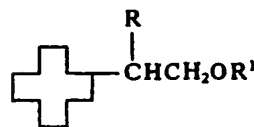


(II)



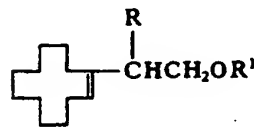
(III)

und

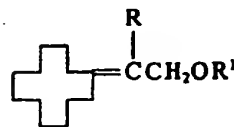


(IV)

wobei R ein Methyl- oder Ethylrest und R¹ ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest sein kann, deren Herstellung und Verwendung als Duftstoffe.



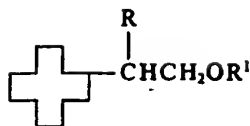
(I)



(III)

und

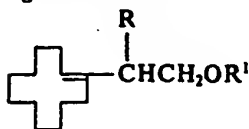
BEST AVAILABLE COPY



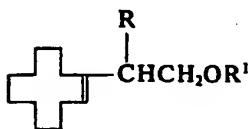
wobei R ein Methyl- oder Ethylrest und R¹ ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest sein kann.

Beschreibung

Ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln

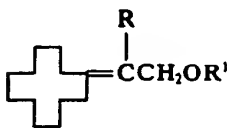


(I)



(II)

und



(III)

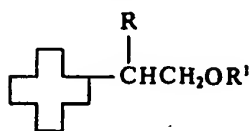
wobei R ein Methyl- oder Ethylrest und R¹ ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest sein kann, ist dadurch gekennzeichnet, daß

- Cyclododecanon mit Br—CHR—COOEt (R hat die oben dafür gegebene Bedeutung) in Gegenwart von Zink umgesetzt wird und nach erfolgter Wasserabspaltung
- das Reaktionsprodukt gemäß a) mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert wird und gegebenenfalls in an sich bekannter Weise verethert wird.

Cyclododecanon und Br—CHR—COOEt (R hat die oben dafür gegebene Bedeutung) sind handelsübliche Verbindungen oder durch einfache Verfahren leicht zugänglich. Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 80°C bis 110°C in für Reformatski-Reaktionen gebräuchlichen inerten organischen Lösungsmitteln wie Aromaten beispielsweise Toluol und Ethern beispielsweise Diethylether. Kräftiges Rühren, gegebenenfalls auch die Anwendung von Ultraschall sind für die Reaktion förderlich. Nach Zersetzung mit Mineralsäuren wie Salzsäure erfolgt Wasserabspaltung mit Säuren wie Phosphorsäure oder Toluolsulfonsäure, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Veresterungsreagenzes wie Essigsäureanhydrid. Das Reaktionsprodukt gemäß a) wird mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Es werden für den jeweiligen Rest R Isomerengemische bestehend aus den jeweiligen Verbindungen der allgemeinen Formeln I, II und/oder III erhalten, die beispielsweise durch fraktionierende Destillation, Ausfrieren oder chromatographische Methoden getrennt werden können. Die Zusammensetzung der Isomerengemische richtet sich weitgehend nach den gewählten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen

bei der Synthese.

Ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



(IV)

wobei R ein Methyl- oder Ethylrest und R¹ ein Wasserstoff-, Methyl- oder Ethylrest sein kann, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt gemäß a) oder b) mit Reduktionskatalysator und Wasserstoff umgesetzt wird und dieses Reaktionsprodukt gegebenenfalls in an sich bekannter Weise verethert wird.

Als Reduktionskatalysatoren werden bevorzugt Palladium auf Aktivkohle oder Raney-Nickel verwendet.

Die erfindungsgemäßen Alkohole lassen sich nach bekannten Verfahren, beispielsweise die Williamsonsche Ethersynthese, in die Methyl- oder Ethylether umwandeln, die ebenfalls Holzriechstoffe sind.

Bezüglich weiterer Einzelheiten wird ausdrücklich auf die Beispiele verwiesen.

Beispiel 1

2-Cyclododecenyl-propan-1-ole

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter mit Inertgasanschluß wurden 150 ml Toluol und 128 g granulares Zink vorgelegt und unter Argon auf 95°C erwärmt. Im Verlauf einer Stunde wurde eine Mischung von 334 g Cyclododecanon, 330 g Brompropionensäureethylester, 350 ml Toluol und 50 ml Ether zugetropft. Die Temperatur wurde 4 Stunden auf 95—100°C gehalten. Nach Abkühlung wurde der Ansatz auf Eis gegossen, mit konz. Salzsäure angesäuert und die Schichten getrennt. Die wässrige Phase wurde einmal mit 200 ml tert.-Butylmethylether ausgeschüttelt und dann verworfen. Von den vereinigten organischen Schichten wurden die Lösungsmittel weitgehend abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 300 ml Xylol, 210 g Essigsäureanhydrid und 5 g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vorsichtig 5 g Soda zugesetzt, nach Abklingen der Gasentwicklung Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Lösungsmittel im Teilvakuum abdestilliert und der Rückstand filtriert. Anschließend wurde die Destillation im Vakuum fortgesetzt. Nach einem Vorlauf gingen von 95—115°C/0,1—0,3 mbar 390 g Isomerengemisch von 2-Cyclododecenylpropionsäureethylestern über.

200 g dieses Isomerengemisches wurden unter Argon bei 30—40°C zu einer Lösung bzw. Suspension von 20 g Lithiumaluminiumhydrid in 400 ml Tetrahydrofuran getropft. Die Mischung wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur und weitere 4 Stunden bei 65°C gehalten. Nach Kühlung wurde der Ansatz auf Eis gegossen, mit Salzsäure angesäuert und die obere Schicht abgetrennt. Die wässrige Phase wurde einmal mit tert.-Butylmethylether ausgeschüttelt und verworfen. Die vereinigten organischen Schichten wurden mit verdünnter Sodaausgangung ausgeschüttelt, über festem K₂CO₃ getrocknet und über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Es wurden 160 g eines Isomerengemisches (Siedepunkt 103°C bei 0,07 mbar der Zusammensetzung 90 Gew.-% Verbindung der allgemeinen Formel I, 9 Gew.-% Verbindung der allge-

meinen Formel II und weniger als 1 Gew.-% Verbindung der allgemeinen Formel III, wobei $R=CH_3$ und $R^1=H$, erhalten.

Geruchsnote: Stark ambrierter Holzkörper mit blumigen Aspekten von Muguet.

Beispiel 2

2-Cyclododecenylpropylmethylether

15 g der gemäß Beispiel 1 hergestellten Verbindung wurden unter Argonspülung zu einer Suspension von 4,4 g Natriumhydrid in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden 8,5 g Dimethylsulfat in 50 ml Tetrahydrofuran zugegeben und eine weitere Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde der Ansatz auf Eis gegossen, das organische Material mit tert.-Butylmethylether aufgenommen und mit 10%iger NaOH ausgeschüttelt. Nach Trocknung mit K_2CO_3 wurden die Lösungsmittel entfernt und das Produkt über eine kleine Vigreux-Kolonne destilliert.

Es wurden 10 g Cyclododecenylpropylmethylether (Siedepunkt $90-97^\circ C/0,2$ mbar) erhalten.

Geruchsnote: holzig, blumig, ambriert, erdig, an Vetiveröl erinnernd.

Beispiel 3

2-Cyclododecylpropan-1-ol

45 g des Isomerengemisches von 2-Cyclododecenylpropan-1-olen gemäß Beispiel 1 wurden mit 2 g Raney-Nickel und 10 ml Ethanol im Schüttelautoklaven 7 Stunden mit 200 bar Wasserstoff auf $200^\circ C$ erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Entfernung von Katalysator und Lösungsmittel destilliert. Bei $105-110^\circ C$ und 0,7 mbar erhielt man 35 g 2-Cyclododecylpropan-1-ol. Geruchsnote: Etwas blumiger, warmer, schwerer Holzduft.

Beispiel 4

2-Cyclododecylpropylethylether

15 g 2-Cyclododecylpropan-1-ol wurden mit 4 g Natriumhydrid in 150 ml Tetrahydrofuran unter Luftausschluß zwei Stunden bei Siedetemperatur gerührt. Dann wurden 6 g Diethylsulfat zugetropft und weitere zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde auf Eis gegossen und mit 20 ml 10%iger NaOH, sowie 50 ml tert.-Butylmethylether ausgerührt. Die wäßrige Schicht wurde nochmals mit tert.-Butylmethylether, die vereinigten organischen Schichten nochmal mit 10%iger NaOH ausgeschüttelt und destilliert. Nach Entfernung der Lösungsmittel wurden von $92-95^\circ C$ bei 0,2 mbar 9,5 g 2-Cyclododecylpropylethylether erhalten. Geruchsnote: ambriert holzig, herb-krautig, an Muskateller-Salbeiöl erinnernd.

Beispiel 5

2-Cyclododecenylbutan-1-ole

Unter Luftausschluß wurden 26 g Zink-Pulver und 40 ml trockenes Toluol auf $90^\circ C$ erhitzt. Im Verlauf einer Stunde wurde unter kräftigem Rühren eine Mi-

schung von 78 g 2-Brombuttersäureethylester, 73 g Cyclododecanon, 200 ml trockenes Toluol und 20 ml trockener Diethylether zugetropft. Anschließend wurde der Ansatz weitere 5 Stunden bei $81^\circ C$ gerührt, dann gekühlt und auf eine Mischung aus Eis und Salzsäure gegossen. Die organische Schicht wurde abgetrennt, die wäßrige wurde mit tert.-Butylmethylether ausgeschüttelt und verworfen. Die vereinigten organischen Schichten wurden nochmals mit verdünnter Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, bevor die Lösungsmittel abdestilliert wurden. Der Rückstand wurde mit 100 ml Mesitylen, 100 ml Essigsäureanhydrid und 2 g Phosphorsäure erhitzt, wobei langsam Essigsäure abdestillierte. Anschließend wurde der ganze Ansatz destilliert. Es wurden bis $90^\circ C/0,1$ mbar 16 g Cyclododecanon und bei $95-105^\circ C/0,1$ mbar 42 g eines Isomerengemisches von 2-Cyclododecenylbuttersäureethylester erhalten. Diese 42 g Isomerengemisch wurden unter Luftausschluß in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran mit 3 g Lithiumaluminiumhydrid 7 Stunden bei $45-50^\circ C$ gerührt. Dann wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, das Produkt mit Ether aufgenommen, neutral gewaschen und destilliert. Nach einem kleinen Vorlauf von Cyclododecanol wurden von $115-118^\circ C/0,2$ mbar 21 g 2-Cyclododecenylbutan-1-ole erhalten.

Geruchsnote: Geruch von Tabak, Cedernblätteröl, Holz und Ambra.